

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10079381 A

(43) Date of publication of application: 24.03.98

(51) Int. CI

**H01L 21/312
C08L 83/16
G03F 7/075
H01L 21/027
// C08G 77/62**

(21) Application number: 08233199

(22) Date of filing: 03.09.96

(71) Applicant: TOSHIBA CORP

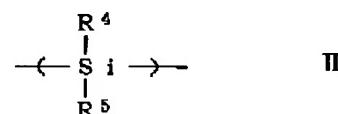
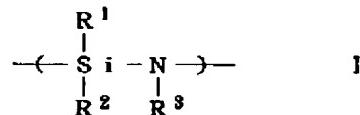
(72) Inventor: MIKOSHIBA SATOSHI
HAYASE SHUJI
NAKANO YOSHIHIKO
KAWADA RIKAKO

**(54) METHOD OF FORMING INSULATING FILM
PATTERN AND PHOTOSENSITIVE
COMPOSITION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To facilitate the formation of an alkali developable high precious and low conductivity insulating pattern by a method wherein a substrate is coated with a photosensitive resin compound containing the silicon polymer having the first monomer and the other silicon polymer having the second monomer to be exposed, developed and heat-treated.

SOLUTION: A substrate is coated with a photosensitive resin compound containing the first silicon polymer having a monomer represented by a formula I and the second silicon polymer having another monomer represented by another formula II for the formation of a photosensitive resin film and then this photosensitive resin film is selectively exposed and developed so as to heat-treat a photosensitive resin film pattern after the development. The R¹-R⁵ in the formulas I, II represent hydrogen, substituted or non-substituted alkyl radical or substituted or non-substituted aromatic radical. At this point, it is recommended that the mixing ratio of the first silicon polymer with the second silicon polymer shall be 1:99-99:1 in case of the formation of positive insulating film pattern while 50:50-99,99:0.01 in case of the formation of negative insulating film pattern.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-79381

(43)公開日 平成10年(1998)3月24日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 L 21/312			H 01 L 21/312	C
C 08 L 83/16	L R Z		C 08 L 83/16	L R Z
G 03 F 7/075	5 1 1		G 03 F 7/075	5 1 1
H 01 L 21/027			C 08 G 77/62	NUM
// C 08 G 77/62	NUM		H 01 L 21/30	5 0 2 R
			審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 27 頁)	

(21)出願番号 特願平8-233199

(22)出願日 平成8年(1996)9月3日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 御子柴 智

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 早瀬 修二

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 中野 義彦

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 絶縁膜パターンの形成方法および感光性組成物

(57)【要約】

【課題】 アルカリ現像が可能で、高精度かつ低誘電率の絶縁膜パターンを容易に形成し得る方法を提供しようとするものである。

【解決手段】 所定の単量体を有する第1珪素ポリマーと所定の単量体を有する第2珪素ポリマーとを含む感光性組成物を基板上に塗布して感光性組成物膜を形成する工程と、前記感光性組成物膜に選択的に露光した後、アルカリ現像する工程と、現像後の感光性組成物膜パターンを加熱処理する工程とを具備したことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記化1に示す一般式(I)の単量体を有する第1珪素ポリマーと下記化2に示す一般式(II)の単量体を有する第2珪素ポリマーとを含む感光性組成物を基板上に塗布して感光性組成物膜を形成する工程と、前記感光性組成物膜に選択的に露光した後、現像する工程と、現像後の感光性組成物膜パターンを加熱処理する工程とを具備したことを特徴とする絶縁膜パターンの形成方法。

【化1】



ただし、式中のR¹～R³は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香族基を示す。

【化2】



ただし、式中のR⁴、R⁵は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香族基を示す。

【請求項2】 下記化3に示す一般式(III)の単量体を有する第3珪素ポリマーと下記化4に示す一般式(II)の単量体を有する第2珪素ポリマーとを含む感光性組成物を基板上に塗布して感光性組成物膜を形成する工程と、前記感光性組成物膜に選択的に露光した後、アルカリ現像する工程と、現像後の感光性組成物膜パターンを加熱処理する工程とを具備したことを特徴とする絶縁膜パターンの形成方法。

【化3】



ただし、式中のR⁶は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族基またはシロキサン結合を示す。

【化4】



ただし、式中のR⁴、R⁵は水素、置換もしくは非置換のアルキル基、または置換もしくは非置換の芳香族基を示す。

【請求項3】 下記化5に示す一般式(I)の単量体を有する第1珪素ポリマーと、下記化6に示す一般式(III)の単量体を有する第3珪素ポリマーと、下記化7に示す一般式(II)の単量体を有する第2珪素ポリマーとを含む感光性組成物を基板上に塗布して感光性組成物膜を形成する工程と、

10 前記感光性組成物膜に選択的に露光した後、現像する工程と、現像後の感光性組成物膜パターンを加熱処理する工程とを具備したことを特徴とする絶縁膜パターンの形成方法。

【化5】



20 ただし、式中のR¹～R³は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは非置換の芳香族基を示す。

【化6】



ただし、式中のR⁶は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族基、またはシロキサン結合を示す。

【化7】



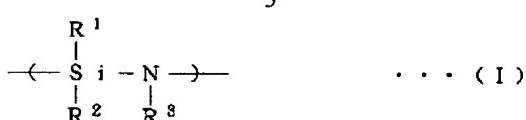
ただし、式中のR⁴、R⁵は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香族基を示す。

【請求項4】 下記化8に示す一般式(I)の単量体を有する第1珪素ポリマーと下記化9に示す一般式(II)の単量体を有する第2珪素ポリマーとを含む感光性組成物を基板上に塗布して感光性組成物膜を形成する工程と、

40 前記感光性組成物膜に選択的に露光した後、加熱処理する工程と、

前記感光性組成物膜を現像する工程と、現像後の感光性組成物膜パターンを加熱処理する工程とを具備したことを特徴とする絶縁膜パターンの形成方法。

50 【化8】



ただし、式中の $R^1 \sim R^3$ は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香族基を示す。

【化9】



ただし、式中の R^4 、 R^5 は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香族基を示す。

【請求項5】 下記化10に示す一般式(I)の単量体を有する第3珪素ポリマーと下記化11に示す一般式

(II)の単量体を有する第2珪素ポリマーとを含む感光性組成物を基板上に塗布して感光性組成物膜を形成する工程と、

前記感光性組成物膜に選択的に露光した後、加熱処理する工程と、

前記感光性組成物膜を現像する工程と、

現像後の感光性組成物膜パターンを加熱処理する工程とを具備したことを特徴とする絶縁膜パターンの形成方

法。

【化10】



ただし、式中の R^6 は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族基またはシロキサン結合を示す。

【化11】



ただし、式中の R^4 、 R^5 は水素、置換もしくは非置換のアルキル基、または置換もしくは非置換の芳香族基を示す。

【請求項6】 下記化12に示す一般式(I)の単量体を有する第1珪素ポリマーと、下記化13に示す一般式(III)の単量体を有する第3珪素ポリマーと、下記化14に示す一般式(II)の単量体を有する第2珪素ポリマーとを含む感光性組成物を基板上に塗布して感光性組成物膜を形成する工程と、

前記感光性組成物膜に選択的に露光した後、加熱処理する工程と、

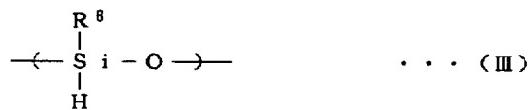
前記感光性組成物膜を現像する工程と、現像後の感光性組成物膜パターンを加熱処理する工程とを具備したことを特徴とする絶縁膜パターンの形成方法。

【化12】



10 ただし、式中の $R^1 \sim R^3$ は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは非置換の芳香族基を示す。

【化13】



ただし、式中の R^8 は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族基、またはシロキサン結合を示す。

【化14】



ただし、式中の R^4 、 R^5 は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香族基を示す。

【請求項7】 下記化15に示す一般式(I)の単量体を有する第1珪素ポリマーおよび下記化16に示す一般式(III)の単量体を有する第3珪素ポリマーから選ばれる少なくと1種の珪素ポリマーを含む感光性組成物を基板上に塗布して感光性組成物膜を形成する工程と、

前記感光性組成物膜に選択的に露光した後、アルカリ現像する工程と、現像後の感光性組成物膜パターンを加熱処理する工程とを具備したことを特徴とする絶縁膜パターンの形成方法。

【化15】



ただし、式中の $R^1 \sim R^3$ は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは非置換の芳香族基を示す。

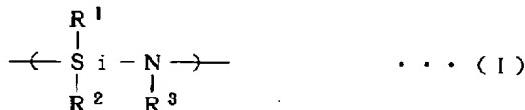
【化16】



ただし、式中のR⁶は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族基、またはシロキサン結合を示す。

【請求項8】 下記化17に示す一般式(I)の単量体を有する第1珪素ポリマーと下記化18に示す一般式(II)の単量体を有する第2珪素ポリマーとを含むことを特徴とする感光性組成物。

【化17】



ただし、式中のR¹～R³は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香族基を示す。

【化18】



ただし、式中のR⁴、R⁵は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香族基を示す。

【請求項9】 下記化19に示す一般式(I)の単量体を有する第1珪素ポリマーと、下記化20に示す一般式(II)の単量体を有する第3珪素ポリマーと、下記化21に示す一般式(III)の単量体を有する第2珪素ポリマーとを含むことを特徴とする感光性組成物。

【化19】



ただし、式中のR¹～R³は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは非置換の芳香族基を示す。

【化20】



ただし、式中のR⁶は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族基、またはシロキサン結合を示す。

【化21】



ただし、式中のR⁴、R⁵は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香族基を示す。

【請求項10】 下記化22に示す一般式(III)の単量体を有する第3珪素ポリマーと下記化23に示す一般式(IV)の単量体を有する第4珪素ポリマーとを含むことを特徴とする感光性組成物。

【化22】



ただし、式中のR⁶は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族基、またはシロキサン結合を示す。

【化23】



ただし、式中のR⁷は水素、置換もしくは非置換のアルキル基、または置換もしくは非置換の芳香族基を示す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体装置や液晶表示装置などの電子素子の製造に適用される絶縁膜の形成方法および感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体装置や液晶表示装置の製造においては、半導体素子、液晶表示素子の配線上に他の領域との絶縁性を保つために絶縁膜が形成されている。

【0003】 前記配線を覆う絶縁膜は、従来より(1)CVD法により珪素化合物を堆積する方法、(2)テトラエトキシシランのようなアルコキシ基置換シランや分子量が低いアルコキシ基含有シロキサンのオルガノシリカゾールを塗布し、加熱乾燥する方法、等により形成されている。

【0004】 ところで、前述した方法で形成された絶縁膜にコンタクトホールを開孔してパターンを得る場合には、通常前記絶縁膜を形成した後、レジストパターンの形成、このパターンをマスクとしたエッチング、レジストパターンの剥離という工程を経る必要がある。このため、工程が煩雑になり、絶縁膜パターンの形成のためのコストが高騰化する。

【0005】 また、塗布型のシリコン酸化膜の形成方法としてはゾルゲル法などにより珪素系ポリマーを形成す

ることが知られている。この方法は、加熱によりシリコン酸化膜にすることができるものの、露光、現像を行うことができない。また、この方法により形成された膜は誘電率が4.0程度と大きくなる。このため、半導体素子の微細化に伴う信号伝播速度の遅延を考慮すると誘電率の大きな絶縁膜を用いることは問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アルカリ現像が可能で、高精度かつ低誘電率の絶縁膜パターンを容易に形成し得る方法を提供しようとするものである。

【0007】また、本発明は現像処理により低誘電率の絶縁膜パターンを容易に形成し得る方法を提供しようとするものである。

【0008】さらに、本発明は前記絶縁膜パターンの形成に好適な感光性組成物を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係わる絶縁膜パターンの形成方法は、下記化24に示す一般式(I)の単量体を有する第1珪素ポリマーと下記化25に示す一般式(II)の単量体を有する第2珪素ポリマーとを含む感光性組成物を基板上に塗布して感光性組成物膜を形成する工程と、前記感光性組成物膜に選択的に露光した後、現像する工程と、現像後の感光性組成物膜パターンを加熱処理する工程とを具備したことを特徴とするものである。

【0010】

【化24】



【0011】ただし、式中のR¹～R³は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香族基を示す。

【0012】

【化25】



【0013】ただし、式中のR⁴、R⁵は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香族基を示す。

【0014】本発明に係わる絶縁膜パターンの形成方法は、下記化26に示す一般式(III)の単量体を有する第3珪素ポリマーと下記化27に示す一般式(II)の単量体を有する第2珪素ポリマーとを含む感光性組成物を基板上に塗布して感光性組成物膜を形成する工程と、前記感光性組成物膜に選択的に露光した後、アルカリ現像す

る工程と、現像後の感光性組成物膜パターンを加熱処理する工程とを具備したことを特徴とするものである。

【0015】

【化26】



【0016】ただし、式中のR⁶は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族基またはシロキサン結合を示す。

【0017】

【化27】



【0018】ただし、式中のR⁴、R⁵は水素、置換もしくは非置換のアルキル基、または置換もしくは非置換の芳香族基を示す。

【0019】本発明に係わる絶縁膜パターンの形成方法は、下記化28に示す一般式(I)の単量体を有する第1珪素ポリマーと、下記化29に示す一般式(III)の単量体を有する第3珪素ポリマーと、下記化30に示す一般式(II)の単量体を有する第2珪素ポリマーとを含む感光性組成物を基板上に塗布して感光性組成物膜を形成する工程と、前記感光性組成物膜に選択的に露光した後、現像する工程と、現像後の感光性組成物膜パターンを加熱処理する工程とを具備したことを特徴とするものである。

【0020】

【化28】



【0021】ただし、式中のR¹～R³は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは非置換の芳香族基を示す。

【0022】

【化29】



【0023】ただし、式中のR⁶は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族基、またはシロキサン結合を示す。

【0024】

【化30】

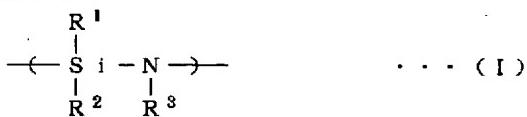


【0025】ただし、式中のR⁴、R⁵は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香族基を示す。

【0026】また、本発明に係わる別の絶縁膜パターンの形成方法は下記化31に示す一般式(I)の単量体を有する第1珪素ポリマーと下記化32に示す一般式(II)の単量体を有する第2珪素ポリマーとを含む感光性組成物を基板上に塗布して感光性組成物膜を形成する工程と、前記感光性組成物膜に選択的に露光した後、加熱処理する工程と、前記感光性組成物膜を現像する工程と、現像後の感光性組成物膜パターンを加熱処理する工程とを具備したことを特徴とする絶縁膜パターンの形成方法。

【0027】

【化31】



【0028】ただし、式中のR¹～R³は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香族基を示す。

【0029】

【化32】



【0030】ただし、式中のR⁴、R⁵は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香族基を示す。

【0031】本発明に係わる別の絶縁膜パターンの形成方法は、下記化33に示す一般式(III)の単量体を有する第3珪素ポリマーと下記化34に示す一般式(II)の単量体を有する第2珪素ポリマーとを含む感光性組成物を基板上に塗布して感光性組成物膜を形成する工程と、前記感光性組成物膜に選択的に露光した後、加熱処理する工程と、前記感光性組成物膜を現像する工程と、現像後の感光性組成物膜パターンを加熱処理する工程とを具備したことを特徴とする絶縁膜パターンの形成方法。

【0032】

【化33】



【0033】ただし、式中のR⁶は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族基またはシロキサン結合を示す。

【0034】

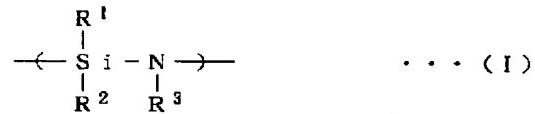


【0035】ただし、式中のR⁴、R⁵は水素、置換もしくは非置換のアルキル基、または置換もしくは非置換の芳香族基を示す。

【0036】本発明に係わる別の絶縁膜パターンの形成方法は、下記化35に示す一般式(I)の単量体を有する第1珪素ポリマーと、下記化36に示す一般式(III)の単量体を有する第3珪素ポリマーと、下記化37に示す一般式(II)の単量体を有する第2珪素ポリマーとを含む感光性組成物を基板上に塗布して感光性組成物膜を形成する工程と、前記感光性組成物膜に選択的に露光した後、加熱処理する工程と、前記感光性組成物膜を現像する工程と、現像後の感光性組成物膜パターンを加熱処理する工程とを具備したことを特徴とする絶縁膜パターンの形成方法。

【0037】

【化35】



【0038】ただし、式中のR¹～R³は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは非置換の芳香族基を示す。

【0039】

【化36】



【0040】ただし、式中のR⁶は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族基、またはシロキサン結合を示す。

【0041】

【化37】

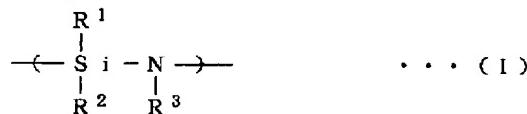


【0042】ただし、式中のR⁴、R⁵は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香族基を示す。

【0043】本発明に係わるさらに別の絶縁膜パターンの形成方法は、下記化38に示す一般式(I)の単量体を有する第1珪素ポリマーおよび下記化39に示す一般式(II)の単量体を有する第3珪素ポリマーから選ばれる少なくと1種の珪素ポリマーを含む感光性組成物を基板上に塗布して感光性組成物膜を形成する工程と、前記感光性組成物膜に選択的に露光した後、アルカリ現像する工程と、現像後の感光性組成物膜パターンを加熱処理する工程とを具備したことを特徴とするものである。

【0044】

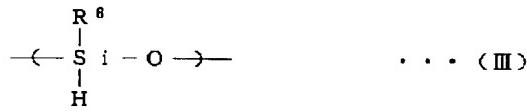
【化38】



【0045】ただし、式中のR¹～R³は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは非置換の芳香族基を示す。

【0046】

【化39】



【0047】ただし、式中のR⁶は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族基、またはシロキサン結合を示す。

【0048】さらに、本発明に係わる感光性組成物は下記化40に示す一般式(I)の単量体を有する第1珪素ポリマーと下記化41に示す一般式(II)の単量体を有する第2珪素ポリマーとを含むことを特徴とするものである。

【0049】

【化40】



【0050】ただし、式中のR¹～R³は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香族基を示す。

【0051】

【化41】

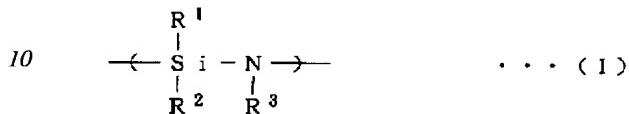


【0052】ただし、式中のR⁴、R⁵は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香族基を示す。

【0053】本発明に係わる別の感光性組成物は、下記化42に示す一般式(I)の単量体を有する第1珪素ポリマーと、下記化43に示す一般式(III)の単量体を有する第3珪素ポリマーと、下記化44に示す一般式(IV)の単量体を有する第2珪素ポリマーとを含むことを特徴とするものである。

【0054】

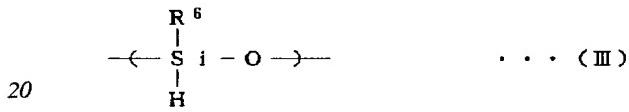
【化42】



【0055】ただし、式中のR¹～R³は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは非置換の芳香族基を示す。

【0056】

【化43】



【0057】ただし、式中のR⁶は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族基、またはシロキサン結合を示す。

【0058】

【化44】

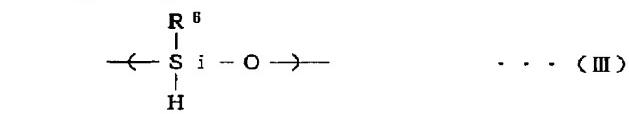


【0059】ただし、式中のR⁴、R⁵は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香族基を示す。

【0060】本発明に係わるさらに別の感光性組成物は、下記化45に示す一般式(III)の単量体を有する第3珪素ポリマーと下記化46に示す一般式(IV)の単量体を有する第4珪素ポリマーとを含むことを特徴とするものである。

【0061】

【化45】



【0062】ただし、式中のR⁶は水素、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族基、またはシロキサン結合を示す。

【0063】

【化46】



【0064】ただし、式中のR¹は水素、置換もしくは非置換のアルキル基、または置換もしくは非置換の芳香族基を示す。

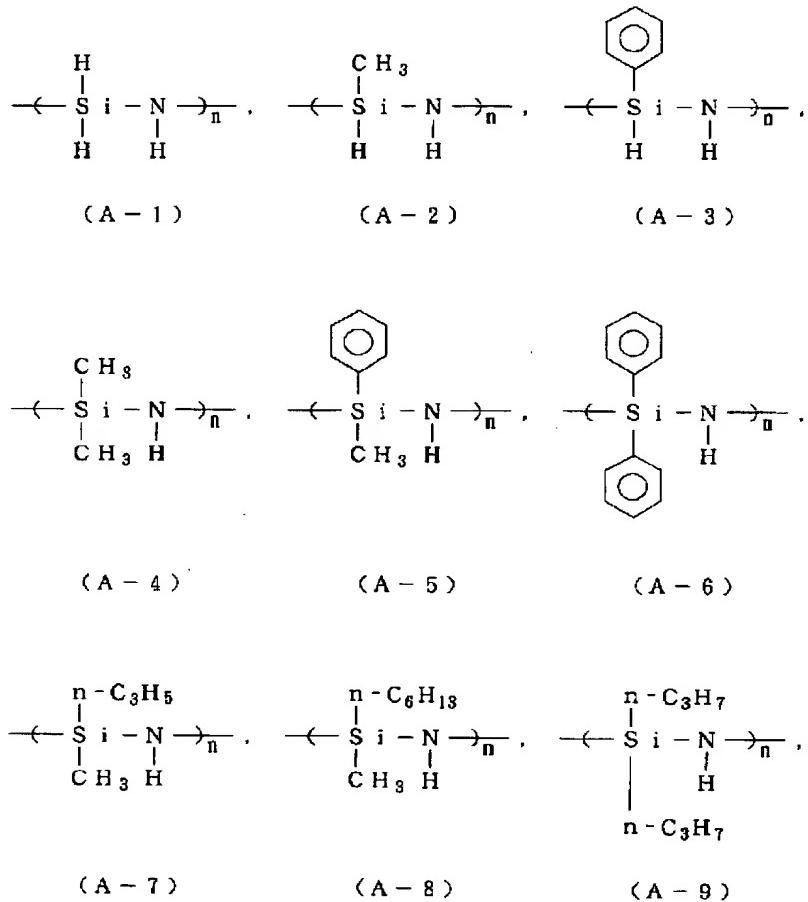
[0065]

【発明の実施の形態】本発明に係わる絶縁膜パターンの形成方法を詳細に説明する。

【0066】(第1工程) まず、以下に詳述する感光性組成物(a)～(d)を基板上に例えればスピンドルコート法等により塗布した後、乾燥することにより感光性組成物膜をそれぞれ形成する。

【0067】感光性組成物 (a)

この感光性組成物は、前記一般式(I)の単量体を有する第1珪素ポリマーと、前記一般式(II)の単量体を有*

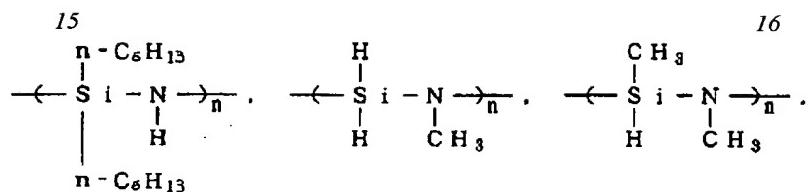


ただし、これらのポリマーは環状になっていてもよい。

[0070]

【化 4 8】

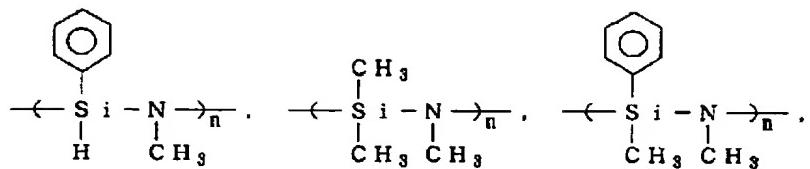
8 —



(A - 10)

(A-11)

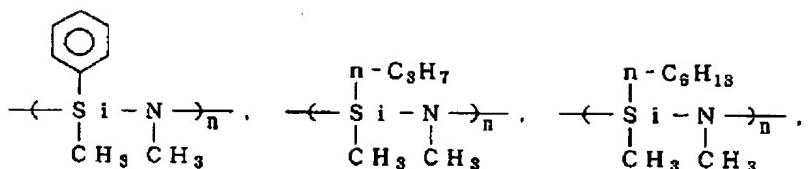
(A-12)



(A-13)

(A - 14)

(A - 15)



(A - 16)

(A = 17)

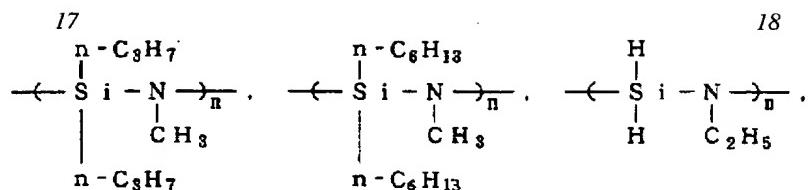
(A = 18)

ただし、これらのポリマーは環状になっていてもよい。

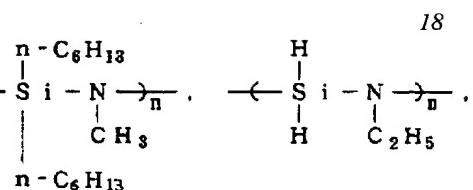
[0071]

【化4.9】

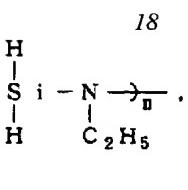
(10)



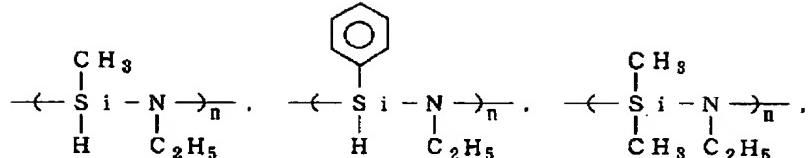
(A-19)



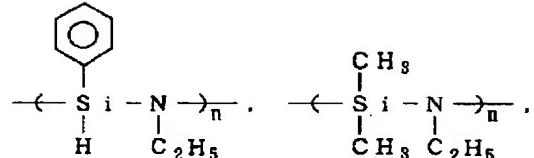
(A-20)



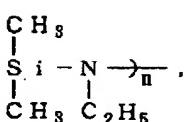
(A-21)



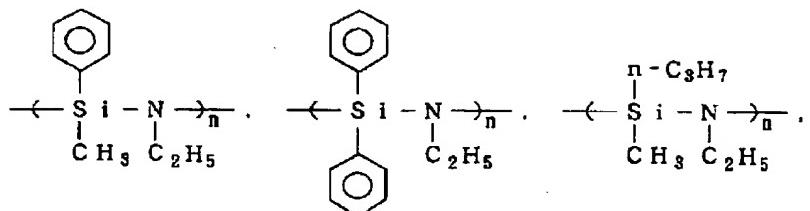
(A-22)



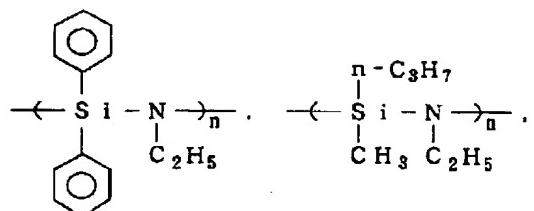
(A-23)



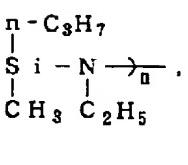
(A-24)



(A-25)



(A-26)



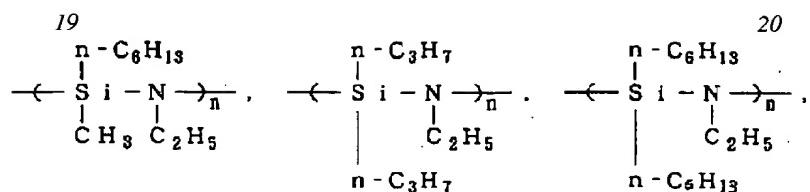
(A-27)

ただし、これらのポリマーは環状になっていてもよい。

【0072】

【化50】

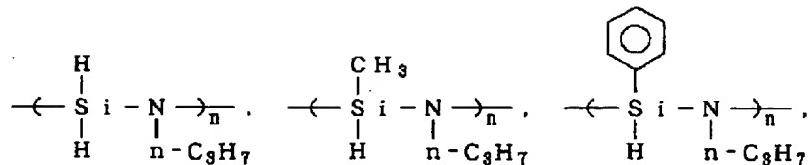
(11)



(A - 28)

(A - 29)

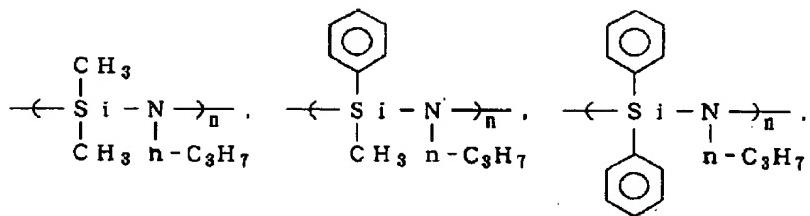
(A-30)



(A - 31)

(A - 32)

(A-33)



(A - 34)

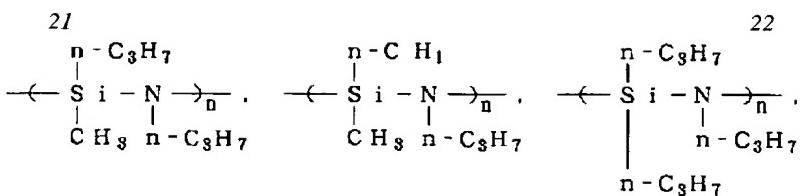
(A - 35)

(A - 36)

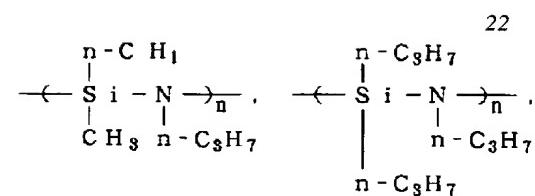
ただし、これらのポリマーは環状になっていてもよい。

【0073】

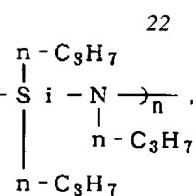
【化 5 1】



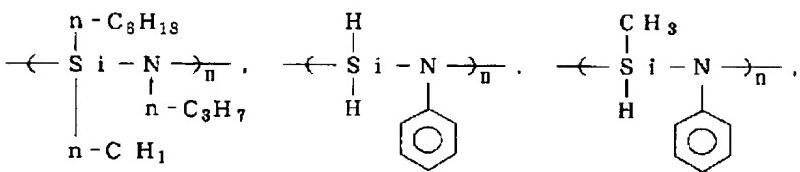
(A-37)



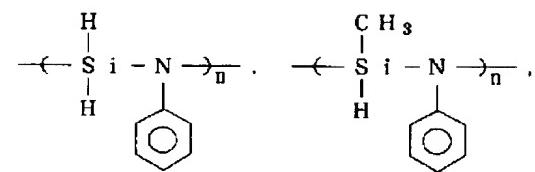
(A-38)



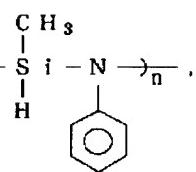
(A-39)



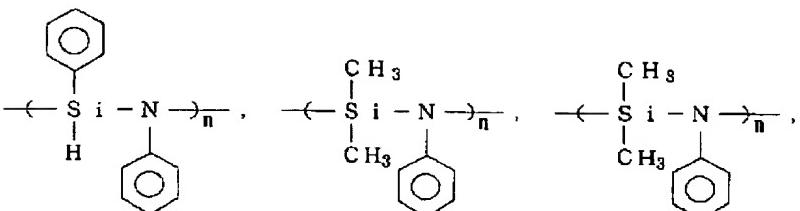
(A-40)



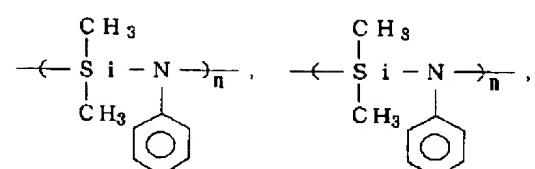
(A-41)



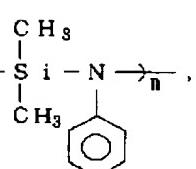
(A-42)



(A-43)



(A-44)

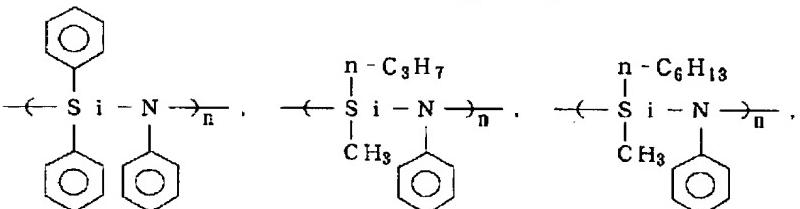


(A-45)

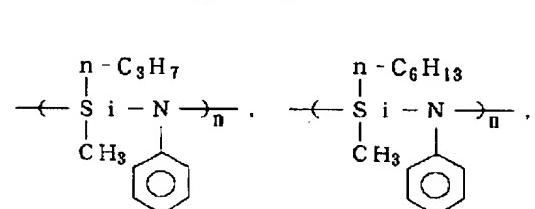
ただし、これらのポリマーは環状になっていてもよい。

【0074】

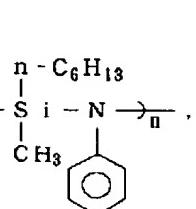
【化52】



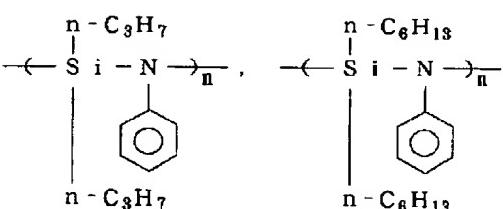
(A-46)



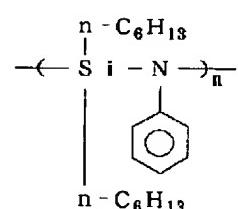
(A-47)



(A-48)



(A-49)

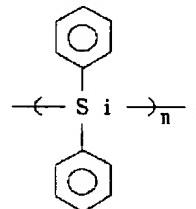


(A-50)

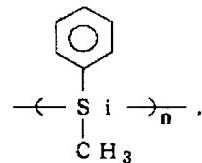
【0075】前記第2珪素ポリマーとしては、前記一般式(I)の単量体を繰り返し単位とするホモポリマー、または前記一般式(I)の単量体とこの単量体と異なる単量体とのオリゴマーを挙げることができる。このような第2珪素ポリマーは、200～100,000の分子量、より好ましくは200～10,000の分子量を有

することが望ましい。前記第2珪素ポリマーの分子量を200未満にすると、形成された絶縁膜の耐久性が低下する恐れがある。一方、前記第2珪素ポリマーの分子量が100,000を越えると溶媒可溶性が低下する恐れがある。前記第2珪素ポリマーは、下記化53～化55に示す(B-1)～(B-24)のものを用いることが

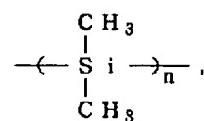
できる。特に、前記第2珪素ポリマーとしては下記化54および化55に列挙される中の(B-15)～(B-24)で表される珪素ポリマー【前記一般式(IV)で表されるSiにHが結合された第4珪素ポリマー】を用いることが好ましい。このような珪素ポリマーは、後述す*



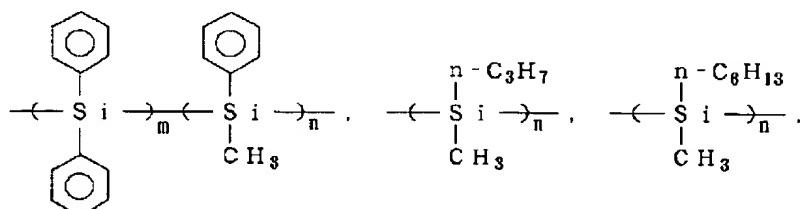
(B-1)



(B-2)



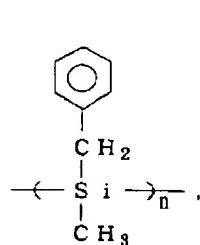
(B-3)



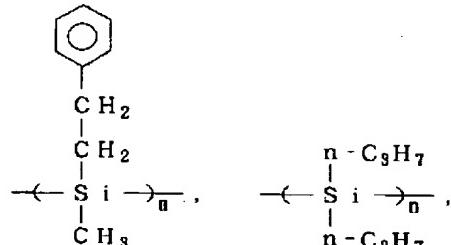
(B-4)

(B-5)

(B-6)



(B-7)



(B-8)

(B-9)

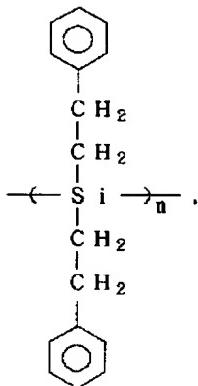
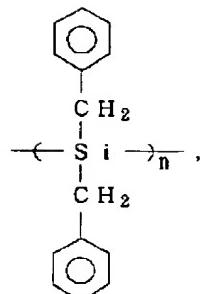
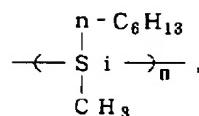
【0077】

【化54】

*る露光工程においてSiラジカルおよびシラノール基(Si-OH)の発生量を増大できるため、アルカリ現像に際し、精度の高いパターン形成が可能になる。

【0076】

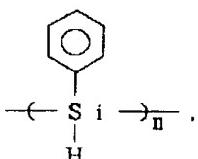
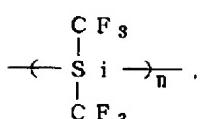
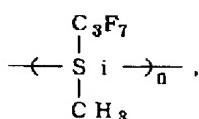
【化53】



(B-10)

(B-11)

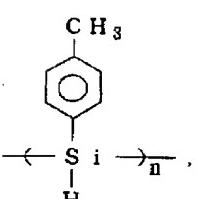
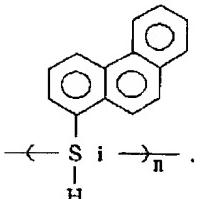
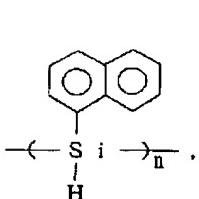
(B-12)



(B-13)

(B-14)

(B-15)

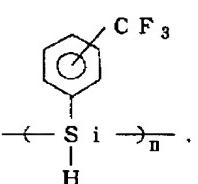
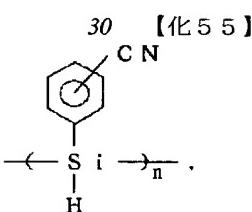
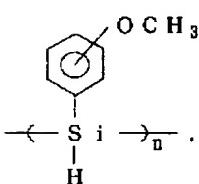


(B-16)

(B-17)

(B-18)

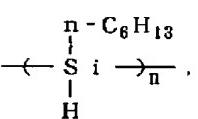
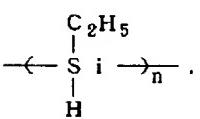
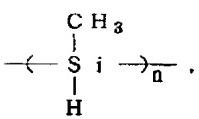
【0078】



(B-19)

(B-20)

(B-21)



(B-22)

(B-23)

(B-24)

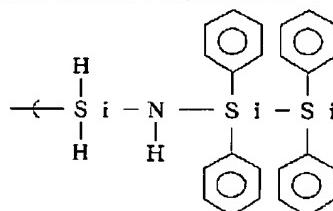
【0079】前記第1珪素ポリマーと前記第2珪素ポリマーとの混合割合は、ポジ型の絶縁膜パターンを形成する場合には重量比率で1:99~99:1、ネガ型の絶縁膜パターンを形成する場合には重量比率で50:50

~99.99:0.01にすることが好ましい。

【0080】前記有機溶媒としては、例えばトルエン、キシレン等を用いることができる。

【0081】前記感光性組成物(a)は、前記一般式

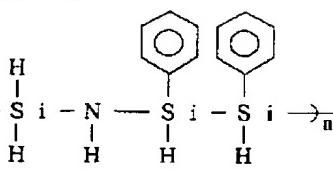
(I) の単量体と前記一般式 (II) の単量体との共重合体を珪素ポリマーとして含有することを許容する。このような共重合体としては、例えば下記化56に示すもの*



*を用いることができる。

【0082】

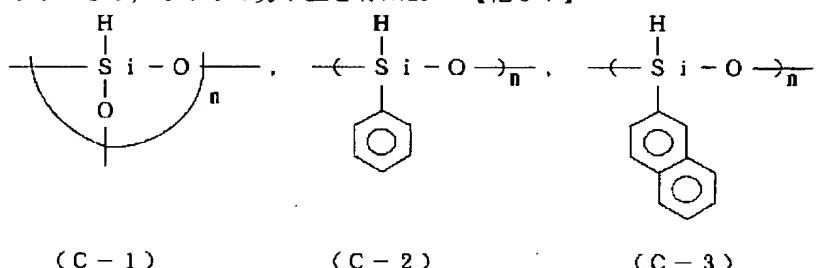
【化56】



【0083】感光性組成物 (b)

この感光性組成物は、前記一般式 (III) の単量体を有する第3珪素ポリマーと前記一般式 (II) の単量体を有する第2珪素ポリマーとを含有し、有機溶媒で溶解された溶液状をなす。

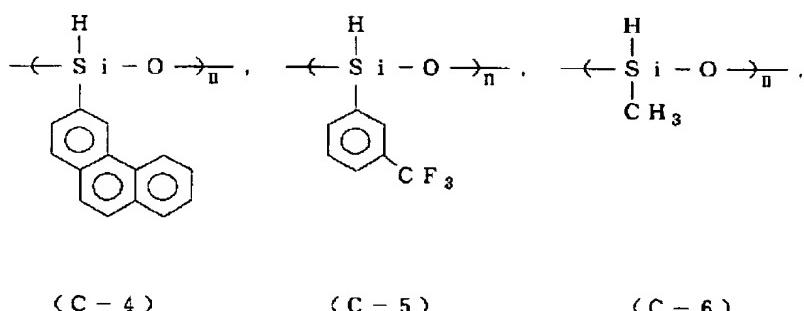
【0084】前記第3珪素ポリマーとしては、前記一般式 (III) の単量体を繰り返し単位とするホモポリマー、または前記一般式 (III) の単量体とこの単量体と異なる単量体とのオリゴマーを挙げることができる。このような第3珪素ポリマーは、200～100,000の分子量、より好ましくは200～10,000の分子量を有※20



(C-1)

(C-2)

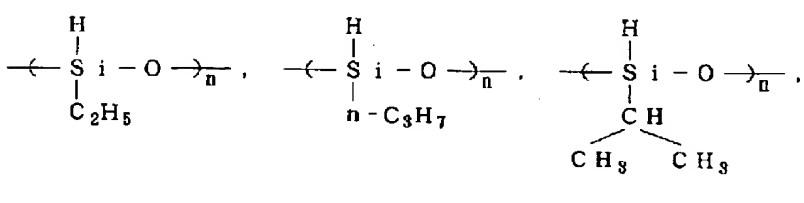
(C-3)



(C-4)

(C-5)

(C-6)



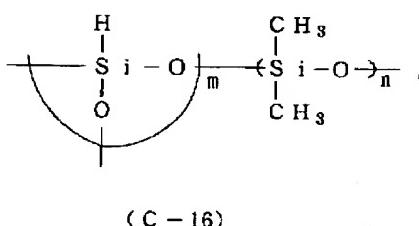
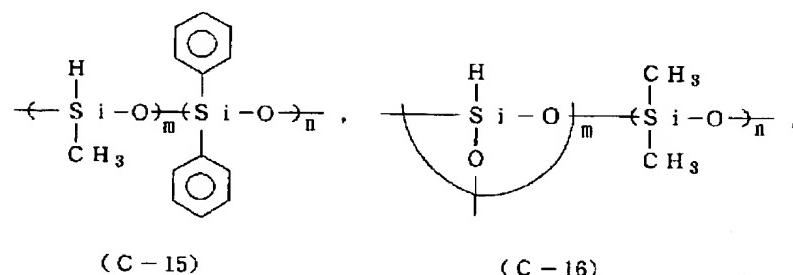
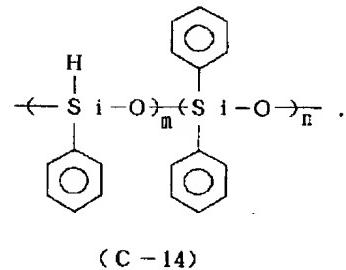
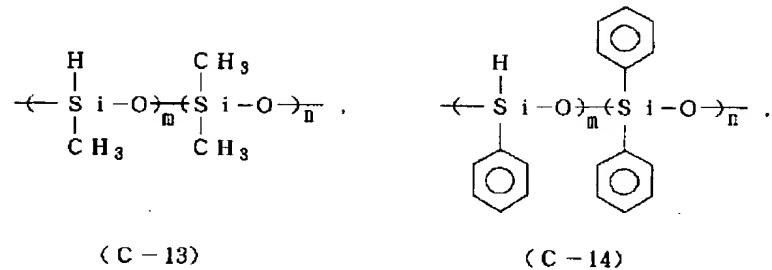
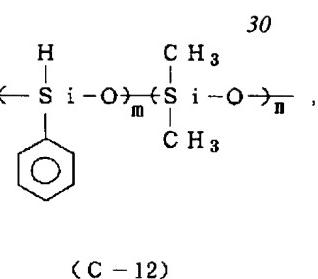
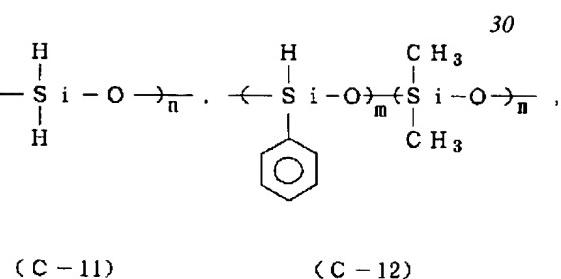
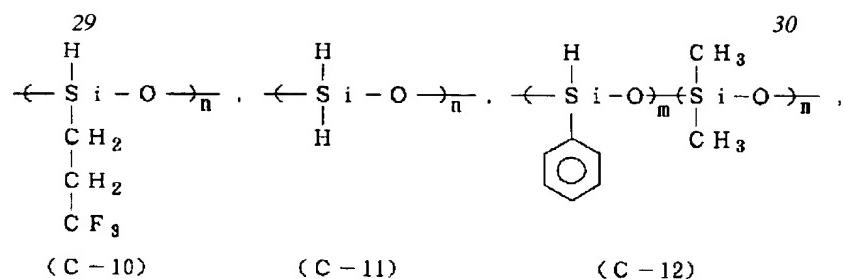
(C-7)

(C-8)

(C-9)

【0086】

【化58】



【0087】

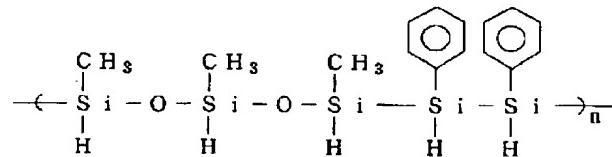
【化59】

32

II) の単量体と前記一般式 (II) の単量体との共重合体を珪素ポリマーとして含有することを許容する。このような共重合体としては、例えば下記化60に示すものを用いることができる。

【0092】

【化60】



【0093】感光性組成物 (c)

この感光性組成物は、前記一般式 (I) の単量体を有する第1珪素ポリマーと、前記一般式(III)の単量体を有する第3珪素ポリマーと、前記一般式 (II) の単量体を有する第2珪素ポリマーとを含有し、有機溶媒で溶解された溶液状をなす。

【0094】前記第1、第2の珪素ポリマーは、前記感光性組成物 (a) で説明したのと同様なものが用いられる。前記第2珪素ポリマーは、特に前記化54および化55に列挙される中の (B-15) ~ (B-24) で表される珪素ポリマー [前記一般式 (IV) で表される Si に H が結合された第4珪素ポリマー] を用いることが好ましい。

【0095】前記第3珪素ポリマーは、前記感光性組成物 (b) で説明したのと同様なものが用いられる。特に、前記化57のC-1で表されるハイドロゲンシリセスキオキサン樹脂が好ましい。

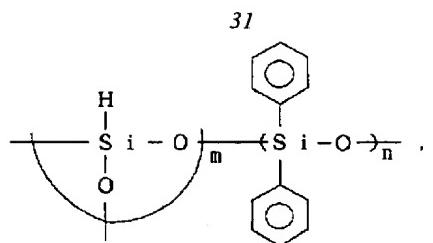
【0096】前記第1珪素ポリマーと第3珪素ポリマーの合計量と前記第2珪素ポリマーとの混合割合は、ポジ型の絶縁膜パターンを形成する場合には重量比率で 99 : 1 ~ 1 : 99、ネガ型の絶縁膜パターンを形成する場合には重量比率で 50 : 50 ~ 99. 99 : 0. 01、にすることが好ましい。

【0097】前記有機溶媒としては、例えばトルエン、キシレン等を用いることができる。

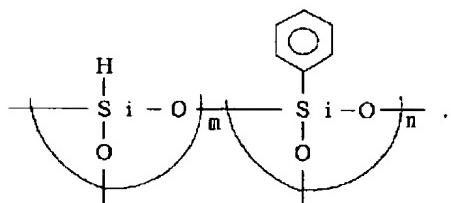
【0098】前記感光性組成物 (c) は、前記一般式 (I) の単量体、前記一般式(III)の単量体および前記一般式 (II) の単量体の共重合体を珪素ポリマーとして含有することを許容する。このような共重合体としては、例えば下記化61に示すものを用いることができる。

【0099】

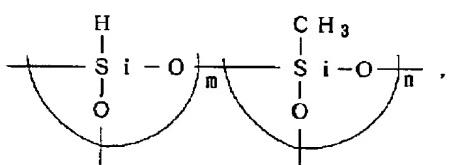
【化61】



(C-17)



(C-18)



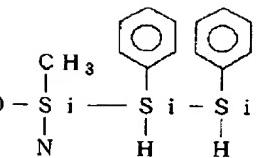
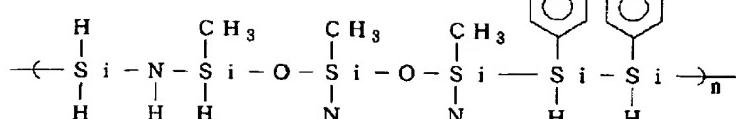
(C-19)

【0088】前記第2珪素ポリマーは、前記感光性組成物 (a) で説明したのと同様なものが用いられる。特に、前記第2珪素ポリマーとしては前記化54および化55に列挙される中の (B-15) ~ (B-24) で表される珪素ポリマー [前記一般式 (IV) で表される Si に H が結合された第4珪素ポリマー] を用いることが好ましい。このような珪素ポリマーは、後述する露光工程において Si ラジカルおよびシラノール基 (Si-OH) の発生量を増大できるため、アルカリ現像に際し、精度の高いパターン形成が可能になる。

【0089】前記第3珪素ポリマーと前記第2珪素ポリマーとの混合割合は、ポジ型の絶縁膜パターンを形成する場合には重量比率で 1 : 99 ~ 99 : 1、ネガ型の絶縁膜パターンを形成する場合には重量比率で 50 : 50 ~ 99. 99 : 0. 01、にすることが好ましい。

【0090】前記有機溶媒としては、例えばトルエン、キシレン等を用いることができる。

【0091】前記感光性組成物 (b) は、前記一般式 (I)



【0100】感光性組成物 (d)

この感光性組成物は、前記一般式(I)の単量体を有する第1珪素ポリマーおよび前記一般式(III)の単量体を有する第3珪素ポリマーから選ばれる少なくとも1種の珪素ポリマーを含有し、有機溶媒で溶解された溶液状をなす。

【0101】前記第1の珪素ポリマーは、前記感光性組成物(a)で説明したのと同様なものが用いられる。

【0102】前記第3珪素ポリマーは、前記感光性組成物(b)で説明したのと同様なものが用いられる。特に、前記化57のC-1で表されるハイドロゲンシルセスキオキサン樹脂が好ましい。

【0103】前記第1珪素ポリマーと第3珪素ポリマーの混合物を含む感光性組成物において、前記第1珪素ポリマーと第3珪素ポリマーの混合比率は任意である。

【0104】前記有機溶媒としては、例えばトルエン、キシレン等を用いることができる。

【0105】前記基板としては、例えば表面に配線が形成された半導体基板、同配線が形成されたガラス基板等を用いることができる。

【0106】前記感光性組成物(a)～(c)中には、前記一般式(II)の単量体にフェノール、カルボン酸残基やエーテル結合を有する単量体を共重合させ珪素系樹脂またはフェノール系樹脂が混合されることを許容する。このような珪素系樹脂またはフェノール系樹脂は、前記感光性組成物中に95重量%以下、より好ましくは10～90重量%混合されることが望ましい。前記珪素系樹脂またはフェノール系樹脂が95重量%を越えると、高精度の絶縁膜パターンの形成が困難になる。

【0107】(第2工程) 前記基板上の前記感光性組成物膜を選択的に露光した後、現像して感光性組成物膜パターンを形成する。

【0108】前記露光は、波長が150～400nm、より好ましくは190～300nmの光を用いて行うことが望ましい。露光時の照射量は、10mJ/cm²～10J/cm²、より好ましくは100mJ/cm²～3J/cm²にすることが望ましい。

【0109】前記現像工程において、感光性組成物として前記感光性組成物(a)、(c)を用いた場合にはアルカリ現像液または有機溶媒の現像液を用いることができる。また、前記現像工程において感光性組成物として前記感光性組成物(b)、(d)を用いた場合にはアルカリ現像液のみが用いられる。前記アルカリ現像液としては、例えばテトロメチルアンモニウムヒドロキシド、

コリンなどの有機アミンの水溶液、KOH、NaOHなどの無機アルカリの水溶液を挙げることができる。前記有機溶媒としては、例えばトルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、またはメタノール、エタノールなどのアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのケトン系溶媒等の極性溶媒を挙げることができる。ただし、前記感光性組成物(a)、(c)を用いた場合でもパターンの膨潤を抑制して高精度のパターン形成が可能なアルカリ現像を用いることが好ましい。

【0110】(第3工程) 現像後の感光性組成物膜パターンを必要に応じて全面露光した後、加熱処理することにより絶縁膜パターンを形成する。

【0111】前記全面露光は、前記選択露光と同様な波長の光が用いられる。

【0112】前記加熱処理は、100～600°C、好ましくは200～500°Cの温度で行うことが望ましい。

【0113】前記全面露光後で前記加熱処理前において、前記感光性組成物膜パターンが形成された基板をZr、Al、Tiなどの金属アルコキシドのゾルに浸漬することを許容する。

【0114】以上説明した本発明によれば、感光性組成物(a)～(c)を基板上にそれぞれ塗布、乾燥した後、選択的に露光することにより、各感光性組成物膜の中の前記一般式(II)で表される単量体を含む第2珪素ポリマーからSiラジカルおよびシラノール(Si-OH)が選択的に発生する。

【0115】前記感光性組成物(a)～(c)中の前記第2珪素ポリマーの配合量が少ない場合には、前記Siラジカルにより他の配合成分である前記一般式(I)で表される単量体を含む第1珪素ポリマーおよび/または前記一般式(III)で表される単量体を含む第3珪素ポリマーが前記露光部において架橋して現像液に対して不溶になり、未露光部が現像液に対して可溶になる。その結果、露光後のアルカリ水溶液または有機溶媒を用いた現像によって、前記各感光性組成物膜の未露光部が選択的に溶解除去されてネガ型の感光性組成物膜パターンがそれぞれ形成される。ただし、感光性組成物(b)を用いた場合には現像液としてアルカリ水溶液を使用する必要がある。

【0116】一方、前記感光性組成物(a)～(c)中の前記第2珪素ポリマーの配合量が多い場合には、露光により発生したシラノール(Si-OH)の現像液に対する可溶性が支配的になるため、露光後のアルカリ水溶

液または有機溶媒を用いる現像によって前記各感光性組成物膜の露光部が選択的に溶解除去されてポジ型の感光性組成物膜パターンがそれぞれ形成される。ただし、感光性組成物(b)を用いた場合には現像液としてアルカリ水溶液を使用する必要がある。

【0117】前記現像処理後、各感光性組成物膜パターンを必要に応じて全面露光することにより全体にシラノール(Si-OH)が生成され、この後に加熱処理することによってパターン全体に高い架橋密度のシロキサン結合(Si-O-Si)が生成される。この加熱処理を窒素雰囲気中で行えば、(Si-N)結合が残存する。

【0118】したがって、感光性組成物膜パターン形成後の加熱処理によって、ガラスマトリックスからなり、基板への密着性が高く、かつ良好な耐熱性および低誘電率を有する高精度の絶縁膜パターンを容易に形成することができる。また、感光性組成物膜パターンの膨潤を抑制するアルカリ現像を適用することによりより高精度の絶縁膜パターンを容易に形成することができる。

【0119】特に、感光性組成物(a)～(c)の一成分である前記第2珪素ポリマーとしてSiにHが結合されたものを用いると、露光時に前記第2珪素ポリマーから多くのSiラジカルおよびシラノール基(Si-OH)を発生できるため、ネガ型のパターンを形成する際の露光部における架橋性を高め、一方ポジ型のパターンを形成するための露光部の現像液(好ましくはアルカリ水溶液)に対する可溶性が高められる。その結果、露光後の現像により高精度のネガ型の感光性組成物膜パターン、ポジ型の感光性組成物膜パターンを形成することができる。

【0120】また、前記感光性組成物(b)において一般式(I)の単量体を含む第3珪素ポリマーが前記化57のC-1で表されるハイドロゲンシルセスキオキサン樹脂で、前記第2珪素ポリマーが前記化54および化55に列挙される中の(B-15)～(B-24)で表される珪素ポリマー[前記一般式(IV)で表されるSiにHが結合された第4珪素ポリマー]である組成のものは、前記露光時に前記第2珪素ポリマーのみならず、第3珪素ポリマーからもSiラジカルおよびシラノール基(Si-OH)が生じるため、現像(特にアルカリ現像)により一層高精度の感光性組成物膜パターンを形成することができる。

【0121】さらに、前記全面露光後で前記加熱処理前にZr、Al、Tiなどの金属アルコキシドのゲルに浸漬することによって、前記全面露光で生成されたシラノール(Si-OH)とZr、Al、Tiなどの金属が結合し、その後の加熱処理により架橋密度が極めて高く、基板への密着性、耐熱性がさらに向上された低誘電率の絶縁膜パターンを形成することができる。

【0122】一方、前記感光性組成物(d)を基板上に塗布、乾燥した後、選択的に露光することにより、前記

感光性組成物の配合成分である前記一般式(I)で表される単量体を含む第1珪素ポリマーおよび/または前記一般式(III)で表される単量体を含む第3珪素ポリマーが前記露光部において架橋してアルカリ水溶液に対して不溶になり、未露光部がアルカリ水溶液に対して可溶になる。その結果、露光後のアルカリ水溶液を用いた現像によって、前記感光性組成物膜の未露光部が選択的に溶解除去されてネガ型の感光性組成物膜パターンが形成される。

10 【0123】前記現像処理後、感光性組成物膜パターンを加熱処理することによってパターン全体に高い架橋密度のシロキサン結合(Si-O-Si)が生成される。この加熱処理を窒素雰囲気中で行えば、(Si-N)結合が残存する。

【0124】したがって、感光性組成物膜パターンの膨潤を抑制するアルカリ現像の適用、感光性組成物膜パターン形成後の加熱処理によって、ガラスマトリックスからなり、基板への密着性が高く、かつ良好な耐熱性および低誘電率を有する高精度の絶縁膜パターンを容易に形成することができる。

【0125】特に、一般式(III)の単量体を含む第3珪素ポリマーとして前記化57のC-1で表されるハイドロゲンシルセスキオキサン樹脂を含む感光性組成物を用いると、露光時におけるSiラジカルの生成量を増大でき、露光部の架橋度合を高めることができるために、アルカリ現像により一層高精度の感光性組成物膜パターンを形成することができる。

【0126】次に、本発明に係わる別の絶縁膜パターンの形成方法を詳細に説明する。

30 【0127】(第1工程)まず、前述した感光性組成物(a)～(c)を基板上に例えばスピンドルコート法等により塗布した後、乾燥することにより感光性組成物膜を形成する。

【0128】前記感光性組成物(a)～(c)中には、さらに有機金属化合物が配合されることを許容する。前記有機金属化合物としては、例えばアルミニウム、チタン、クロム、ジルコニウム、銅、鉄、マンガン、ニッケル、バナジウム、コバルト等の金属に各種の有機基が直接結合したもの、または前記金属の錯体を挙げることができる。これらの有機金属化合物のうち、有機ジルコニウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機チタン化合物が有用であり、特に金属原子に以下に説明する1)アルコキシ基、2)フェノキシ基、3)アシルオキシ配位子、4)β-ジケトン配位子、5)o-カルボニルフェノラート配位子等が結合した錯体化合物が好ましい。

【0129】1)アルコキシ基
アルコキシ基としては、炭素数1～10のものが好ましく、例えばメトキシ基、イソプロポキシ基、ペントオキシ基が挙げられる。

50 【0130】2)フェノキシ基

フェノキシ基としては、例えばフェノキシ基、o-メチルフェノキシ基、o-メトキシフェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、2. 6-ジメチルフェノキシ基等が挙げられる。

【0131】3) アシリオキシ配位子

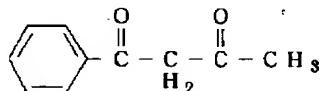
アシリオキシ配位子としては、例えばアセタト、プロピオナト、イソプロピナト、ブチラト、ステアラト、エチルアセトアセタト、プロピルアセトアセタト、ブチルアセトアセタト、ジエチルマラト、ジビバロイルメタナト等を挙げることができる。

【0132】4) β -ジケトン配位子

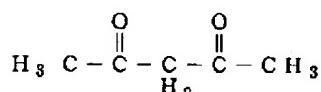
β -ジケトン配位子としては、例えばアセチルアセトナト、トリフルオロアセチルアセトナト、ヘキサフルオロアセチルアセトナト、下記化6 2に示す(D-1)～(D-3)の配位子等を挙げることができる。

【0133】

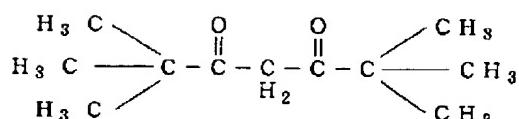
【化62】



(D-1)



(D-2)



(D-3)

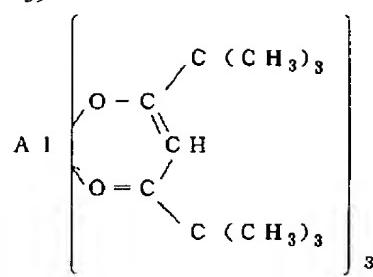
【0134】5) o-カルボニルフェノラート配位子
o-カルボニルフェノラート配位子としては、例えばサリチルアルデヒダト等が挙げられる。

【0135】有機アルミニウム化合物の具体例としては
トリスメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリスフェノキシアルミニウム、トリスパラメチルフェノキシアルミニウム、イソプロポキシジエトキシアルミニウム、トリスブトキシアルミニウム、トリスアセトキシアルミニウム、トリスイソオウロピオナタルミニウム、トリスアセチルアセトナタルミニウム、トリストリフルオロアセチルアセトナタルミニウム、トリスヘキサフルオロアセチルアセトナタルミニウム、トリスエチルアセチルアセトナタルミニウム、トリスジエチルマラタルミニウム、トリスプロピルアセチルアセトナタルミニウム、トリスブチルアセトナタルミニウム、ジアセチルアセトナジビバロイルメタナタルミニウム、または下記化6 3、化6 4に示す(E-1)～(E-6)の化合物等を挙げることができる。

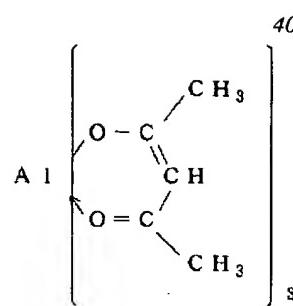
【0136】

【化63】

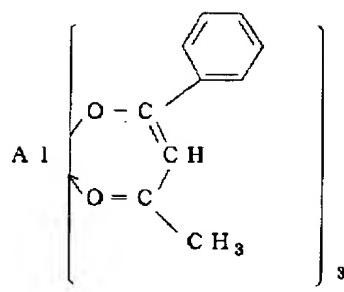
39



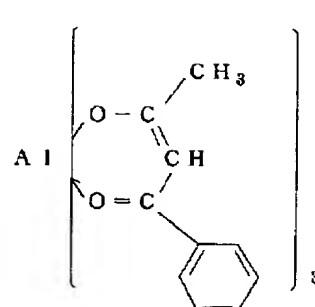
(E-1)



(E-2)



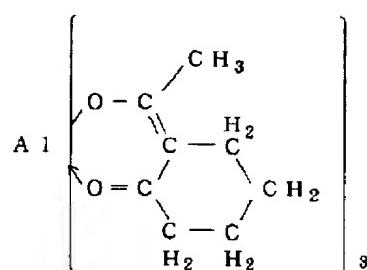
(E-3)



(E-4)

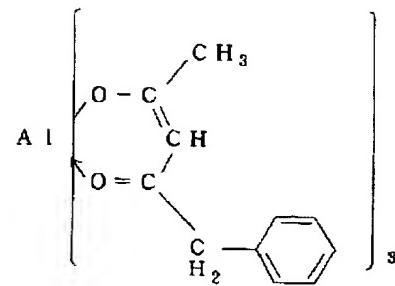
【0137】
【化64】

30



(E-5)

40



(E-6)

50

【0138】(第2工程)前記各感光性組成物膜をそれぞれ選択的に露光し、加熱処理した後、有機溶媒で現像することによりネガ型の絶縁膜パターンをそれぞれ形成する。この後、必要に応じて加熱処理を施してもよい。

【0139】前記露光は、波長が150～400nm、より好ましくは200～300nmの光を用いて行うことが望ましい。露光時の照射量は、10mJ/cm²～10J/cm²、より好ましくは100mJ/cm²～3J/cm²にすることが望ましい。

【0140】前記加熱処理は、100～150℃の温度で行なうことが好ましい。

【0141】前記有機溶媒としては、例えばトルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、またはメタノール、エタノールなどのアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのケトン系溶媒等の極性溶媒を挙げることができる。

【0142】前記絶縁膜パターン形成後の加熱処理は、100～600℃、好ましくは400～500℃の温度で行なうことが望ましい。

【0143】以上説明した本発明の別な方法によれば、感光性組成物(a)～(c)を基板上にそれぞれ塗布、乾燥した後、選択的に露光することにより、各感光性組成物膜の中の前記一般式(I)で表される単量体を含む第2珪素ポリマーからシラノール基(Si-OH)が選択的に生成される。このような露光後に比較的低い温度(例えば100～150℃)で加熱処理することによって前記シラノール基(Si-OH)が選択的に架橋されて有機溶媒に不溶な架橋密度を有するシロキサン結合(Si-O-Si)が露光部に生成され、未露光部との間で選択的な溶解性が現れる。つづいて、有機溶媒で現像することにより未露光部が選択的に溶解除去されてネガ型の絶縁膜パターンが形成される。この後、前記絶縁膜パターンを比較的高い温度(例えば400～500℃)で加熱処理することによって前記パターン全体に高い架橋密度のシロキサン結合(Si-O-Si)が生成される。この加熱処理を窒素雰囲気中で行なえば、(Si-N)結合が残存する。

【0144】したがって、ガラスマトリックスからなり、基板への密着性が高く、かつ良好な耐熱性、低誘電率を有する高精度の絶縁膜パターンを容易に形成することができる。

【0145】また、前記感光性組成物中に有機金属化合物を配合することによって、前記露光工程で光(例えば紫外線)を吸収し、容易に開裂してSi-Oと結合するため、露光感度や露光波長領域を拡大する触媒として機能すると共に架橋剤としても機能する。その結果、より高精度で基板に対して密着性が向上された絶縁膜パターンを形成することができる。

【0146】なお、前述したパターン形成方法および感

光性組成物は、絶縁膜パターンの形成のみならず、珪素系多層レジスト等にも適用することができる。

【0147】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を説明する。

【0148】(実施例1)まず、分子量10000の前記化47に示すA-1の珪素ポリマー10gおよび分子量40000の前記化54に示すB-15の珪素ポリマー10gとをキシレンに溶解して20%濃度の溶液(感光性組成物)を調製した。

10 【0149】次いで、図1の(a)に示すように基板1上に幅2μm、厚さ1μmのアルミニウム配線2を2μmのスペース幅で形成した。つづいて、図1の(b)に示すように前記アルミニウム配線2を含む基板1上に前記感光性組成物をスピンドルコート法により塗布し、乾燥することにより厚さ2μmの感光性組成物膜3を形成した。

【0150】次いで、図1の(c)に示すように低圧水銀灯を光源とした紫外線をマスク4を通して前記感光性組成物膜3に500mJ/cm²の条件で選択的に露光した。つづいて、2.38%濃度、25℃のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で40秒間現像することにより露光部が溶解除去されてポジ型パターンが形成された。つづいて、純水でリーンし、水分を加熱乾燥した後、低圧水銀灯を光源とした紫外線を1J/cm²の条件で全面露光し、さらに450℃で1時間加熱処理することにより図1の(d)に示すガラスマトリックスからなり、前記配線2に対応する箇所に0.7μm×1μmの寸法のスルーホール5が開孔された絶縁膜パターン6を形成した。

20 【0151】得られた絶縁膜パターン6はクラック、膨れなどが認められず、前記基板1に対して良好に密着し、さらにスルーホール5の開口周辺にリフローなども見られなかった。また、前記絶縁膜パターンの比抵抗を測定したところ、5×10¹⁴Ωcmを示した。

【0152】(実施例2)実施例1と同様な工程に従って全面露光した後、アルミニウムアルコキシドのゾルに浸漬し、さらに450℃で1時間加熱処理した。その結果、実施例1に比べて基板により強固に密着した絶縁膜パターンを形成することができた。

30 【0153】(実施例3)まず、分子量10000の前記化47に示すA-1の珪素ポリマー10gおよび分子量40000の前記化54に示すB-15の珪素ポリマー0.2gとをキシレンに溶解して20%濃度の溶液(感光性組成物)を調製した。

【0154】次いで、基板上に幅2μm、厚さ1μmのアルミニウム配線を2μmのスペース幅で形成した。つづいて、前記アルミニウム配線を含む基板上に前記感光性組成物をスピンドルコート法により塗布し、乾燥することにより厚さ2μmの感光性組成物膜を形成した。

50 【0155】次いで、低圧水銀灯を光源とした紫外線を

マスクを通して前記感光性組成物膜に 500mJ/cm^2 の条件で選択的に露光した。つづいて、2.38%濃度、25°Cのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で40秒間現像することにより未露光部が溶解除去されてネガ型パターンが形成された。つづいて、純水でリソシし、水分を加熱乾燥した後、低圧水銀灯を光源とした紫外線を 1J/cm^2 の条件で全面露光し、さらに450°Cで1時間加熱処理することによりガラスマトリックスからなり、前記配線に対応する箇所に $0.7\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ の寸法のスルーホールが開孔された絶縁膜パターンを形成した。

【0156】得られた絶縁膜パターンはクラック、膨れなどが認められず、前記基板に対して良好に密着し、さらにスルーホールの開口周辺にリフローなども見られなかった。また、前記絶縁膜パターンの比抵抗を測定したことろ、 $5 \times 10^{14}\Omega\text{cm}$ を示した。

【0157】(実施例4) まず、分子量300の前記化47に示すA-1の珪素ポリマー10gおよび分子量4000の前記化54に示すB-15の珪素ポリマー10gとをキシレンに溶解して20%濃度の溶液(感光性組成物)を調製した。

【0158】次いで、前述した図1の(a)に示すように基板1上に幅 $2\mu\text{m}$ 、厚さ $1\mu\text{m}$ のアルミニウム配線2を $2\mu\text{m}$ のスペース幅で形成した。つづいて、前述した図1の(b)に示すように前記アルミニウム配線2を含む基板1上に前記感光性組成物をスピンドルコート法により塗布し、乾燥することにより厚さ $2\mu\text{m}$ の感光性組成物膜3を形成した。

【0159】次いで、前述した図1の(c)に示すように低圧水銀灯を光源とした紫外線をマスク4を通して前記感光性組成物膜3に 500mJ/cm^2 の条件で選択的に露光した。つづいて、2.38%濃度、25°Cのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で40秒間現像してポジ型パターンを形成した、つづいて、純水でリソシし、水分を加熱乾燥した後、低圧水銀灯を光源とした紫外線を 1J/cm^2 の条件で全面露光し、さらに450°Cで1時間加熱処理することにより前述した図1の(d)に示すガラスマトリックスからなり、前記配線2に対応する箇所に $0.7\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ の寸法のスルーホール5が開孔された絶縁膜パターン6を形成した。

【0160】得られた絶縁膜パターン6はクラック、膨れなどが認められず、前記基板1に対して良好に密着し、さらにスルーホール5の開口周辺にリフローなども見られなかった。また、前記絶縁膜パターンの比抵抗を測定したことろ、 $5 \times 10^{14}\Omega\text{cm}$ を示した。

【0161】(実施例5) 実施例4と同様な工程に従って全面露光した後、アルミニウムアルコキシドのゾルに浸漬し、さらに450°Cで1時間加熱処理した。その結果、実施例6に比べて基板により強固に密着した絶縁膜パターンを形成することができた。

【0162】(実施例6) まず、分子量3000の前記化47に示すA-3の珪素ポリマー10gおよび分子量4000の前記化54に示すB-15の珪素ポリマー0.2gとをキシレンに溶解して20%濃度の溶液(感光性組成物)を調製した。

【0163】次いで、基板上に幅 $2\mu\text{m}$ 、厚さ $1\mu\text{m}$ のアルミニウム配線を $2\mu\text{m}$ のスペース幅で形成した。つづいて、前記アルミニウム配線を含む基板上に前記感光性組成物をスピンドルコート法により塗布し、乾燥することにより厚さ $2\mu\text{m}$ の感光性組成物膜を形成した。

【0164】次いで、低圧水銀灯を光源とした紫外線をマスクを通して前記感光性組成物膜に 500mJ/cm^2 の条件で選択的に露光した。つづいて、2.38%濃度、25°Cのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で40秒間現像することにより未露光部が溶解除去されてネガ型パターンが形成された。つづいて、純水でリソシし、水分を加熱乾燥した後、低圧水銀灯を光源とした紫外線を 1J/cm^2 の条件で全面露光し、さらに450°Cで1時間加熱処理することによりガラスマトリックスからなり、前記配線に対応する箇所に $0.7\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ の寸法のスルーホールが開孔された絶縁膜パターンを形成した。

【0165】得られた絶縁膜パターンはクラック、膨れなどが認められず、前記基板に対して良好に密着し、さらにスルーホールの開口周辺にリフローなども見られなかった。また、前記絶縁膜パターンの比抵抗を測定したことろ、 $5 \times 10^{14}\Omega\text{cm}$ を示した。

【0166】(実施例7) まず、分子量9000の前記化57に示すC-1の珪素ポリマー10gおよび分子量4000の前記化54に示すB-15の珪素ポリマー0.2gとをメチルイソブチルケトンに溶解して20%濃度の溶液(感光性組成物)を調製した。

【0167】得られた感光性組成物をシリコンウェハ上にスピンドルコート法により塗布し、100°Cで1分間ベーカーすることにより厚さ $2\mu\text{m}$ の感光性組成物膜を形成した。つづいて、この感光性組成物膜にArレーザを 500mJ/cm^2 の条件で選択的に照射して露光した後、2.38%濃度、25°Cのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間現像することにより未露光部が溶解除去されて幅 $2\mu\text{m}$ のネガ型パターンが形成された。ひきつづき、300°Cで1時間加熱処理することによりシロキサン結合を含むガラスマトリックスからなる絶縁膜パターンを形成した。

【0168】得られた絶縁膜パターンは、クラック、膨れなどが認められず、前記シリコンウェハに対して良好に密着し、かつ比抵抗は $10 \times 10^{15}\Omega\text{cm}$ 以上であった。

【0169】(実施例8) まず、分子量1000の前記化57に示すC-1の珪素ポリマー10gおよび分子量1100の前記化54に示すB-15の珪素ポリマー

0.2 gとをメチルイソブチルケトンに溶解して20%濃度の溶液（感光性組成物）を調製した。

【0170】得られた感光性組成物をシリコンウェハ上にスピンドルコート法により塗布し、100°Cで1分間ベークすることにより厚さ2μmの感光性組成物膜を形成した。つづいて、この感光性組成物膜にArFレーザを500mJ/cm²の条件で選択的に照射して露光した後、2.38%濃度、25°Cのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間現像することにより未露光部が溶解除去されて幅2μmのネガ型パターンが形成された。ひきつづき、低圧水銀灯を光源とした紫外線を1J/cm²の条件で全面露光し、さらに300°Cで1時間加熱処理することによりシロキサン結合を含むガラスマトリックスからなる絶縁膜パターンを形成した。

【0171】得られた絶縁膜パターンは、クラック、膨れなどが認められず、前記シリコンウェハに対して良好に密着し、かつ比抵抗は10×10¹⁵Ωcm以上であった。

【0172】（実施例9）まず、分子量9000の前記化57に示すC-1の珪素ポリマー10gおよび分子量10000の前記化53に示すB-3の珪素ポリマー0.2gとをメチルイソブチルケトンに溶解して20%濃度の溶液（感光性組成物）を調製した。

【0173】得られた感光性組成物をシリコンウェハ上にスピンドルコート法により塗布し、100°Cで1分間ベークすることにより厚さ2μmの感光性組成物膜を形成した。つづいて、この感光性組成物膜にArFレーザを500mJ/cm²の条件で選択的に照射して露光した後、2.38%濃度、25°Cのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間現像することにより未露光部が溶解除去されて幅2μmのネガ型パターンが形成された。ひきつづき、300°Cで1時間加熱処理することによりシロキサン結合を含むガラスマトリックスからなる絶縁膜パターンを形成した。

【0174】得られた絶縁膜パターンは、クラック、膨れなどが認められず、前記シリコンウェハに対して良好に密着し、かつ比抵抗は10×10¹⁵Ωcm以上であった。

【0175】（実施例10）まず、分子量9000の前記化57に示すC-1の珪素ポリマー10gおよび分子量10000の前記化53に示すB-1の珪素ポリマー0.2gとをメチルイソブチルケトンに溶解して20%濃度の溶液（感光性組成物）を調製した。

【0176】得られた感光性組成物をシリコンウェハ上にスピンドルコート法により塗布し、100°Cで1分間ベークすることにより厚さ2μmの感光性組成物膜を形成した。つづいて、この感光性組成物膜にArFレーザを500mJ/cm²の条件で選択的に照射して露光した後、2.38%濃度、25°Cのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間現像することにより未露

光部が溶解除去されて幅2μmのネガ型パターンが形成された。ひきつづき、300°Cで1時間加熱処理することによりシロキサン結合を含むガラスマトリックスからなる絶縁膜パターンを形成した。

【0177】得られた絶縁膜パターンは、クラック、膨れなどが認められず、前記シリコンウェハに対して良好に密着し、かつ比抵抗は10×10¹⁵Ωcm以上であった。

【0178】（実施例11）まず、分子量10000の前記化47に示すA-1の珪素ポリマー5g、分子量9000の前記化57に示すC-1の珪素ポリマー5gおよび分子量4000の前記化54に示すB-15の珪素ポリマー0.2gをトルエンに溶解して20%濃度の溶液（感光性組成物）を調製した。

【0179】得られた感光性組成物をシリコンウェハ上にスピンドルコート法により塗布し、100°Cで1分間ベークすることにより厚さ2μmの感光性組成物膜を形成した。つづいて、この感光性組成物膜にArFレーザを500mJ/cm²の条件で選択的に照射して露光した

後、2.38%濃度、25°Cのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間現像することにより未露光部が溶解除去されて幅2μmのネガ型パターンが形成された。ひきつづき、低圧水銀灯を光源とした紫外線を1J/cm²の条件で全面露光し、さらに300°Cで1時間加熱処理することによりシロキサン結合を含むガラスマトリックスからなる絶縁膜パターンを形成した。

【0180】得られた絶縁膜パターンは、クラック、膨れなどが認められず、前記シリコンウェハに対して良好に密着し、かつ比抵抗は10×10¹⁵Ωcm以上であった。

【0181】（実施例12）まず、分子量10000の前記化47に示すA-1の珪素ポリマー5g、分子量9000の前記化57に示すC-1の珪素ポリマー5gおよび分子量4000の前記化53に示すB-3の珪素ポリマー0.2gをトルエンに溶解して20%濃度の溶液（感光性組成物）を調製した。

【0182】得られた感光性組成物をシリコンウェハ上にスピンドルコート法により塗布し、100°Cで1分間ベークすることにより厚さ2μmの感光性組成物膜を形成した。つづいて、この感光性組成物膜にArFレーザを500mJ/cm²の条件で選択的に照射して露光した

後、2.38%濃度、25°Cのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間現像することにより未露光部が溶解除去されて幅2μmのネガ型パターンが形成された。ひきつづき、低圧水銀灯を光源とした紫外線を1J/cm²の条件で全面露光し、さらに300°Cで1時間加熱処理することによりシロキサン結合を含むガラスマトリックスからなる絶縁膜パターンを形成した。

【0183】得られた絶縁膜パターンは、クラック、膨れなどが認められず、前記シリコンウェハに対して良好

に密着し、かつ比抵抗は $10 \times 10^{15} \Omega \text{ cm}$ 以上であった。

【0184】(実施例13)まず、図2の(a)に示すように基板11上に幅2μm、厚さ1μmのアルミニウム配線12を2μmのスペース幅で形成した。つづいて、図2の(b)に示すように前記アルミニウム配線12を含む基板11上に実施例1と同様な感光性組成物をスピンドルコート法により塗布し、乾燥することにより厚さ2μmの感光性組成物膜13を形成した。

【0185】次いで、図2の(c)に示すように低圧水銀灯を光源とした紫外線をマスク14を通して前記感光性組成物膜13に500mJ/cm²の条件で選択的に露光した。つづいて130℃で10分間加熱処理を施した後、キシレンで40秒間現像することによりネガ型パターンを形成した。ひきつづき、450℃で1時間加熱処理することにより図2の(d)に示すガラスマトリックスからなり、前記配線12に対応する箇所に0.7μm×1μmの寸法のスルーホール15が開孔された絶縁膜パターン16を形成した。

【0186】得られた絶縁膜パターン16はクラック、膨れなどが認められず、前記基板11に対して良好に密着し、さらにスルーホール15の開口周辺にリフローなども見られなかった。また、前記絶縁膜パターンの比抵抗を測定したところ、 $5 \times 10^{14} \Omega \text{ cm}$ を示した。

【0187】(実施例14)まず、分子量20000の前記化47に示すA-1の珪素ポリマー10gおよび分子量10000の前記化53に示すB-2の珪素ポリマー10gとをキシレンに溶解して20%濃度の溶液にアセチルアセナトジルコニウムを5重量%添加して感光性組成物を調製した。

【0188】次いで、基板上に幅2μm、厚さ1μmのアルミニウム配線を2μmのスペース幅で形成した。つづいて、前記アルミニウム配線を含む基板上に前記感光性組成物をスピンドルコート法により塗布し、乾燥することにより厚さ2μmの感光性組成物膜を形成した。

【0189】次いで、低圧水銀灯を光源とした紫外線をマスクを通して前記感光性組成物膜に250mJ/cm²の条件で選択的に露光した。つづいて150℃で10分間加熱処理を施した後、キシレンで40秒間現像することにより前記配線に対応する箇所に0.7μm×1μmの寸法のスルーホールが開孔されたネガ型パターンを形成した。ひきつづき、450℃で1時間加熱処理することによりガラスマトリックスからなる絶縁膜パターンを形成した。

【0190】得られた絶縁膜パターンはクラック、膨れなどが認められず、前記基板に対して良好に密着し、さらに開口周辺にリフローなども見られないシャープな断面形状を有するスルーホールが形成されていた。また、前記絶縁膜パターンの比抵抗を測定したところ、 $2 \times 10^{14} \Omega \text{ cm}$ を示した。

【0191】(実施例15)まず、前述した図2の(a)に示すように基板11上に幅2μm、厚さ1μmのアルミニウム配線12を2μmのスペース幅で形成した。つづいて、前述した図2の(b)に示すように前記アルミニウム配線12を含む基板11上に実施例4と同様な感光性組成物をスピンドルコート法により塗布し、乾燥することにより厚さ2μmの感光性組成物膜13を形成した。

【0192】次いで、前述した図2の(c)に示すように低圧水銀灯を光源とした紫外線をマスク14を通して前記感光性組成物膜13に500mJ/cm²の条件で選択的に露光した。つづいて130℃で10分間加熱処理を施した後、キシレンで40秒間現像することによりネガ型パターンを形成した。ひきつづき、450℃で1時間加熱処理することにより前述した図2の(d)に示すガラスマトリックスからなり、前記配線12に対応する箇所に0.7μm×1μmの寸法のスルーホール15が開孔された絶縁膜パターン16を形成した。

【0193】得られた絶縁膜パターン16はクラック、膨れなどが認められず、前記基板11に対して良好に密着し、さらにスルーホール15の開口周辺にリフローなども見られなかった。また、前記絶縁膜パターンの比抵抗を測定したところ、 $5 \times 10^{14} \Omega \text{ cm}$ を示した。

【0194】(実施例16)まず、分子量300の前記化47に示すA-1の珪素ポリマー10gおよび分子量20000の前記化53に示すB-2の珪素ポリマー10gとをキシレンに溶解して20%濃度の溶液にアセチルアセナトジルコニウムを5重量%添加して感光性組成物を調製した。

【0195】次いで、基板上に幅2μm、厚さ1μmのアルミニウム配線を2μmのスペース幅で形成した。つづいて、前記アルミニウム配線を含む基板上に前記感光性組成物をスピンドルコート法により塗布し、乾燥することにより厚さ2μmの感光性組成物膜を形成した。

【0196】次いで、低圧水銀灯を光源とした紫外線をマスクを通して前記感光性組成物膜に250mJ/cm²の条件で選択的に露光した。つづいて150℃で5分間加熱処理を施した後、キシレンで40秒間現像することにより前記配線に対応する箇所に0.7μm×1μmの寸法のスルーホールが開孔されたネガ型パターンを形成した。ひきつづき、450℃で1時間加熱処理することによりガラスマトリックスからなる絶縁膜パターンを形成した。

【0197】得られた絶縁膜パターンはクラック、膨れなどが認められず、前記基板に対して良好に密着し、さらに開口周辺にリフローなども見られないシャープな断面形状を有するスルーホールが形成されていた。また、前記絶縁膜パターンの比抵抗を測定したところ、 $2 \times 10^{14} \Omega \text{ cm}$ を示した。

【0198】(実施例17)まず、分子量20000の

前記化47に示すA-1の珪素ポリマー5g、分子量9000の前記化57に示すC-1の珪素ポリマー5gおよび分子量4000の前記化54に示すB-15の珪素ポリマー5gとをキシレンに溶解して20%濃度の溶液（感光性組成物）を調製した。

【0199】得られた感光性組成物をシリコンウェハ上にスピンドルコート法により塗布し、100°Cで1分間ベークすることにより厚さ2μmの感光性組成物膜を形成した。つづいて、この感光性組成物膜にArFレーザを1J/cm²の条件で選択的に照射して露光し、100°Cで1分間ポストベークを行った後、キシレン溶液で1分間現像することにより未露光部が溶解除去されて幅2μmのネガ型パターンが形成された。ひきつづき、低圧水銀灯を光源とした紫外線を1J/cm²の条件で全面に照射した後、300°Cで1時間加熱処理することによりシロキサン結合を含むガラスマトリックスからなる絶縁膜パターンを形成した。

【0200】得られた絶縁膜パターンは、クラック、膨れなどが認められず、前記シリコンウェハに対して良好に密着し、かつ比抵抗は10×10¹⁴Ωcm以上であった。

【0201】（実施例18）まず、前述した図2の(a)に示すように基板11上に幅2μm、厚さ1μmのアルミニウム配線12を2μmのスペース幅で形成した。つづいて、前述した図2の(b)に示すように前記アルミニウム配線12を含む基板11上に実施例1と同様な感光性組成物をスピンドルコート法により塗布し、乾燥することにより厚さ2μmの感光性組成物膜13を形成した。

【0202】次いで、前述した図2の(c)に示すように低圧水銀灯を光源とした紫外線をマスク14を通して前記感光性組成物膜13に500mJ/cm²の条件で選択的に露光した後、キシレンで40秒間現像することによりネガ型パターンを形成した。ひきつづき、450°Cで1時間加熱処理することにより図2の(d)に示すガラスマトリックスからなり、前記配線12に対応する箇所に0.7μm×1μmの寸法のスルーホール15が開孔された絶縁膜パターン16を形成した。

【0203】得られた絶縁膜パターン16はクラック、膨れなどが認められず、前記基板11に対して良好に密着し、さらにスルーホール15の開口周辺にリフローなども見られなかった。また、前記絶縁膜パターンの比抵抗を測定したところ、5×10¹⁴Ωcmを示した。

【0204】（実施例19）まず、分子量20000の前記化47に示すA-1の珪素ポリマー10gをキシレンに溶解して20%濃度の溶液（感光性組成物）を調製した。

【0205】得られた感光性組成物をシリコンウェハ上にスピンドルコート法により塗布し、100°Cで1分間ベークすることにより厚さ2μmの感光性組成物膜を形成し

た。つづいて、この感光性組成物膜にArFレーザを500mJ/cm²の条件で選択的に照射して露光した後、2.38%濃度、25°Cのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間現像することにより未露光部が溶解除去されて幅2μmのネガ型パターンが形成された。ひきつづき、300°Cで1時間加熱処理することによりシロキサン結合を含むガラスマトリックスからなる絶縁膜パターンを形成した。

【0206】得られた絶縁膜パターンは、クラック、膨れなどが認められず、前記シリコンウェハに対して良好に密着し、かつ比抵抗は10×10¹⁴Ωcm以上であった。

【0207】（実施例20）まず、分子量9000の前記化57に示すC-1の珪素ポリマー10gをメチルイソブチルケトンに溶解して20%濃度の溶液（感光性組成物）を調製した。

【0208】得られた感光性組成物をシリコンウェハ上にスピンドルコート法により塗布し、100°Cで1分間ベークすることにより厚さ2μmの感光性組成物膜を形成した。つづいて、この感光性組成物膜にArFレーザを500mJ/cm²の条件で選択的に照射して露光した後、2.38%濃度、25°Cのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で40秒間現像することにより未露光部が溶解除去されて幅2μmのネガ型パターンが形成された。ひきつづき、300°Cで1時間加熱処理することによりシロキサン結合を含むガラスマトリックスからなる絶縁膜パターンを形成した。

【0209】得られた絶縁膜パターンは、クラック、膨れなどが認められず、前記シリコンウェハに対して良好に密着し、かつ比抵抗は10×10¹⁴Ωcm以上であった。

【0210】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によればアルカリ現像が可能で、高精度かつ低誘電率の絶縁膜パターンを少ない工程数で形成でき、ひいては半導体装置や液晶表示装置などの電子素子の製造におけるコンタクトホールを有する絶縁膜の形成工程などに有效地に利用できる等顕著な効果を奏する。

【0211】また、本発明によれば現像処理により低誘電率の絶縁膜パターンを少ない工程数で形成でき、ひいては半導体装置や液晶表示装置などの電子素子の製造におけるコンタクトホールを有する絶縁膜の形成工程に有效地に利用できる等顕著な効果を奏する。

【0212】さらに、前記絶縁膜パターンの形成に好適な感光性組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

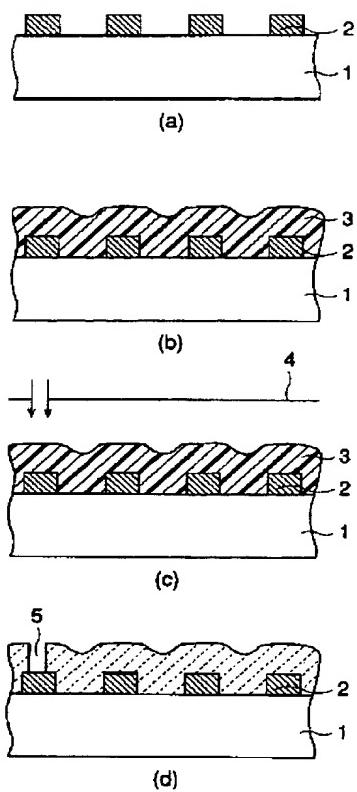
【図1】本発明の実施例1における絶縁膜パターンの形成工程を示す断面図。

【図2】本発明の実施例13における絶縁膜パターンの形成工程を示す断面図。

【符号の説明】

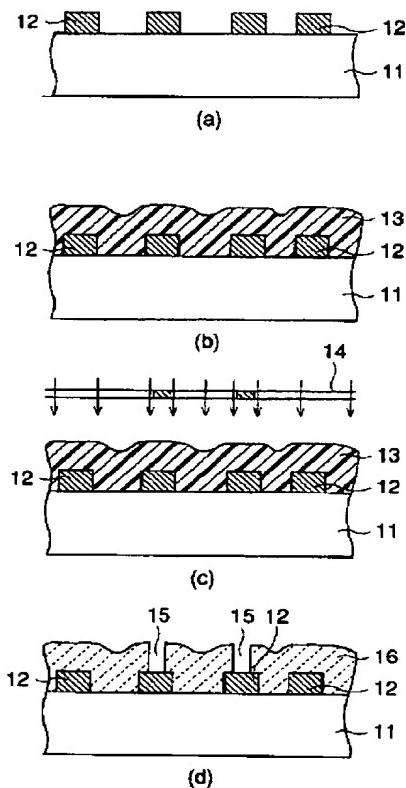
- 1、11…基板、
2、12…配線、

【図1】



- 3、13…感光性組成物膜、
5、15…スルーホール、
6、16…絶縁膜パターン。

【図2】



フロントページの続き

(12) 発明者 川田 利佳子
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内